

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

51



Eur pâisches Pat ntamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 507 732 B1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑯ Veröffentlichungstag der Patentschrift: **26.04.95**

⑮ Int. Cl. 6: **C07C 309/11, C07C 309/51,**
D06P 1/649, D06P 3/24

⑯ Anmeldenummer: **92810214.4**

⑯ Anmeldetag: **24.03.92**

④ Asymmetrisches Oxalsäure-diarylaminid.

④ Priorität: **03.04.91 CH 987/91**
05.02.92 CH 325/92

⑦ Patentinhaber: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.10.92 Patentblatt 92/41

⑦ Erfinder: **Kaschig, Jürgen, Dr.**
Rötebuckweg 30
W-7800 Freiburg (DE)
Erfinder: **Reinert, Gerhard, Dr.**
Welherweg 1/7
CH-4123 Allschwil (CH)
Erfinder: **Metzger, Georges**
Herrenweg 228
F-68480 Moernach (FR)

④ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
26.04.95 Patentblatt 95/17

④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL PT
SE

④ Entgegenhaltungen:
US-A- 3 529 982
US-A- 3 542 573

EP 0 507 732 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

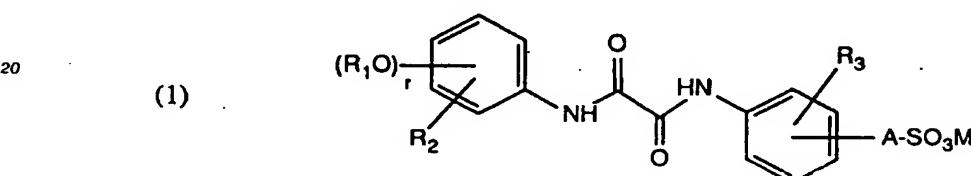
Beschr ibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues, wasserlösliches, asymmetrisches Oxalsäurediarylamid sowie seine Verwendung zur photochemischen und thermischen Stabilisierung von natürlichen und synthetischen Polyamidfasern und deren Färbungen.

Sulffgruppenhaltige Oxalsäure-diarylamide sind z.B. aus den US-Patentschriften 3 529 982, 4 003 875 und 3 542 573 bekannt. In den ersten beiden Referenzen werden asymmetrische, in der dritten Referenz symmetrische Oxalsäure-diarylamide offenbart. Diese Verbindungen haben jedoch den Nachteil, dass sie gegenüber Polyamidfasern schlechtere Ausziehgrade aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass sich durch geeignete Wahl von sulffgruppenhaltigen Substituenten ein asymmetrisches Oxalsäure-diarylamid herstellen lässt, das wasserlöslich und faseraffin ist. Es eignet sich daher für den Einsatz als photochemischer Stabilisator von natürlichen und synthetischen Polyamidfasern und deren Färbungen und kann in allen üblichen Färbe- und Nachbehandlungsverfahren verwendet werden, wobei mit dieser Verbindung gute Nassechtheiten erzielt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein wasserlösliches, asymmetrisches Oxalsäure-diarylamid der allgemeinen Formel



worin

30 R_1 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch Hydroxy oder Alkoxy substituiertes C_1 - C_5 Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_5 Alkyl substituiertes Benzyl

R_2 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl oder Phenyl- C_1 - C_5 alkyl

35 R_3 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl, Phenyl- C_1 - C_5 alkyl oder C_1 - C_5 Alkoxy

A die direkte Bindung oder einen zweiwertigen Rest der Formel $-O-Q-$, worin

Q unsubstituiertes oder durch Hydroxy substituiertes C_1 - C_6 Alkylen,

M Wasserstoff oder Alkalimetall und

40 r 2, 1 oder 0 bedeuten.

Bei der Definition der Reste R_1 bis R_3 stellen C_1 - C_5 Alkyl und C_1 - C_5 Alkoxy solche Gruppen oder Gruppenbestandteile dar, die 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen. Beispiele für derartige Gruppen sind: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek. Butyl, tert. Butyl, Amyl oder Isoamyl bzw. Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, Isobutoxy, tert.-Butoxy oder tert.-Amyloxy.

45 C_1 - C_{12} Alkyl für die Definition von R_2 und R_3 können verzweigte oder unverzweigte Reste sein. Es kommen beispielsweise die unter C_1 - C_5 Alkyl definierten Vertreter als auch Alkylreste mit höherer Kohlenstoffanzahl in Betracht, wie z.B. Pentyl, Neopentyl, tert.Pentyl, Hexyl, Isohexyl, Heptyl, Ocyl, iso-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl.

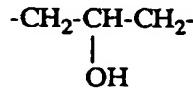
50 C_1 - C_6 Alkylen bei der Definition von Q bedeutet einen zweiwertigen, gesättigten Kohlenwasserstoffrest wie z.B. Methylen, Ethylen, Propylen, Trimethylen, Tetramethylen, Ethylethylen, Pentamethylen oder Hexamethylen.

Phenyl- C_1 - C_5 Alkyl bedeutet beispielsweise Phenethyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl oder vorzugsweise Benzyl.

Halogen bedeutet Fluor, Brom oder Chlor. Chlor ist bevorzugt.

55 Als Beispiele für Alkalimetalle seien Lithium, Natrium oder Kalium genannt. Bevorzugt ist Natrium.

Vorzugsweise kommt eine Verbindung der Formel (1) in Betracht, bei der Q Trimethylen oder

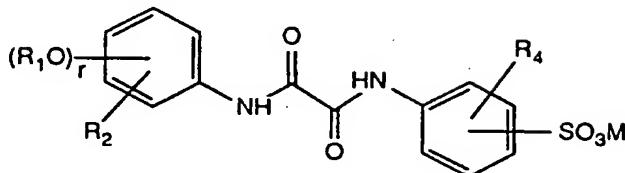


bedeutet.

Ein weiteres bevorzugtes Oxalsäurediarylaminid entspricht der Formel

5

(2)



10

worin

R₄ C₁-C₁₂Alkyl oder C₁-C₅Alkoxy bedeutet und

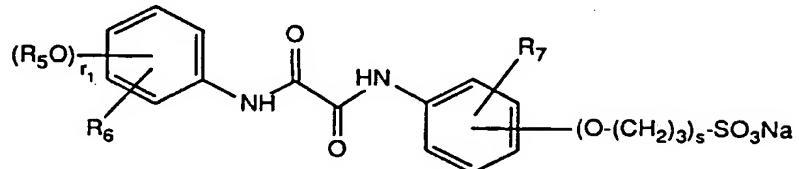
R₁, R₂, M und r die in Formel 1 angegebene Bedeutung haben.

15

Im Vordergrund des Interesses steht eine Verbindung der Formel

20

(3)



25

worin

R₅ C₁-C₃Alkyl,

R₆ Wasserstoff oder C₁-C₃Alkyl,

30

R₇ Wasserstoff oder C₁-C₃Alkoxy

r₁ 0, 1 oder 2, und

s 0 oder 1 bedeuten.

Ganz besonders bevorzugt ist dabei eine Verbindung, bei der

R₅ Ethyl und

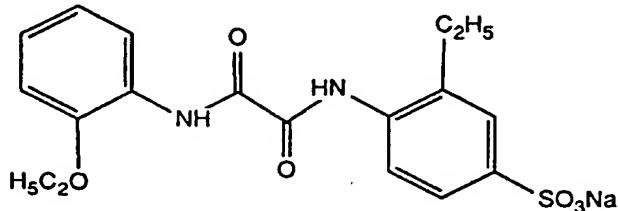
35

R₆ Wasserstoff oder Ethyl bedeuten.

Hervorzuheben ist die Verbindung der Formel

40

(4)



45

Die Herstellung des erfindungsgemässen asymmetrischen Oxalsäure-diarylaminids der allgemeinen Formel (1) geschieht nach an sich bekannten Methoden, wie sie z.B. in der US-A-3,529,982 beschrieben sind. Man gelangt zu der Verbindung, indem man in an sich bekannter Weise Oxalsäure oder deren Ester in der ersten Stufe halbseitig durch Umsetzung von Oxalsäure oder Oxalsäureestern, insbesondere Alkylestern, mit etwa äquimolaren Mengen der entsprechenden Anilinverbindung amidiert. Eine bevorzugte Methode besteht zum Beispiel darin, dass Oxalsäure, Oxalsäurehalbester oder Oxalsäureester mit gleichartigen oder verschiedenartigen Esterresten mit etwa äquimolaren Mengen der Anilinverbindung in der Schmelze oder in gegenüber den Reaktionspartnern inerten organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von wasserfreier Borsäure bei Temperaturen zwischen etwa 50 und 200°C kondensiert werden. Nach Isolierung des so erhaltenen Amid-Esters bzw. der Amid-Säure werden in der zweiten Stufe die noch verbliebene Carboxyl-

gruppe bzw. Carboxylatgrupp des Oxalsäurehalbamids mit einem zweiten, von dem in der ersten Stufe verschiedenen Anilin unter analogen Bedingungen kondensiert, wobei im allgemeinen zweckmässig eine um 50 bis 100°C höhere Temperatur, die etwa zwischen 100 und 250°C liegt, gewählt wird. Auch hier werden etwa äquimolare Mengen eingesetzt.

5 Geeignete inerte organische Lösungsmittel, wie vorstehend erwähnt, sind insbesondere solche mit einem oberhalb etwa 160°C liegenden Siedepunkt, also zum Beispiel höhere Benzolkohlenwasserstoffe oder halogenierte Benzole wie die Di- oder Trichlorbenzole.

Die Einführung der zweiten Amidgruppe kann andererseits auch durch halbseitige Verseifung des in der ersten Stufe hergestellten Amid-Esters zur Amid-Säure, Überführung in das Amid-Säurehalogenid und 10 nachfolgende Amidierung der Säurehalogenidgruppe erfolgen.

Das so erhaltene Oxylsäurediarylamid, das noch freie Hydroxygruppen enthält, wird anschliessend in bekannter Weise verethert.

15 Das erfindungsgemäss asymmetrische Oxalsäure-diarylamid findet Verwendung zur photochemischen und thermischen Stabilisierung von natürlichen und synthetischen Polyamidfasermaterialien und deren Färbungen. In seiner Anwendung zeichnet es sich durch eine hohe Lichtstabilität und eine gute Faseraffinität aus und verleiht den mit diesen Verbindungen behandelten Fasermaterialien eine verbesserte photochemische Stabilität. Bei den natürlichen Polyamidfasern, insbesondere bei Wolle, äussert sich die verbesserte Photostabilität in einer Stabilisierung des Fasergrundweisses.

Unter Polyamidfasermaterial wird dabei synthetisches Polyamid, wie z.B. Polyamid 6, Polyamid 66 oder 20 auch Polyamid 12, aber auch Wolle und Seide verstanden. Neben den reinen Polyamidfasern kommen vor allem Fasermischungen, z.B. von Polyamid 6/Wolle oder aus Polyurethan und Polyamid in Betracht, so z.B. Trikotmaterial aus Polyamid/Polyurethan im Mischungsverhältnis 70:30. Ebenso kommen Fasermischungen aus Polypropylen und Polyamid in Frage. Grundsätzlich kann die reine oder gemischte Polyamidmaterial in verschiedenen Verarbeitungsformen vorliegen, wie z.B. als Faser, Garn, Gewebe, Gewirke oder Teppiche.

25 Vor allem Polyamidmaterial, auch in Mischungen mit Polyurethan oder Polypropylen, das Licht und Hitze ausgesetzt ist und z.B. als Autopolsterstoff, Teppich oder Badebekleidungsstoff vorliegt, eignet sich besonders für die Anwendung der erfindungsgemässen Verbindung.

Die Verbindung der Formel (1) wird erfindungsgemäss aus wässrigem Bad appliziert. Die Menge der zugesetzten Verbindung hängt vom Substrat und der gewünschten Stabilisierung ab. Im allgemeinen setzt 30 man 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Substrat, zu.

Die Applikation der erfindungsgemässen Verbindung kann vor oder nach dem Färben, oder vorzugsweise während des Färbens, nach einem Ausziehverfahren bei Flottenverhältnissen von 1:5 bis 1:500, vorzugsweise 1:10 bis 1:50 erfolgen. Zweckmässigerweise wird die Verbindung dem Färbebad zugesetzt.

35 Die erfindungsgemässen Verbindung kann aber auch kontinuierlich mittels Niedrigauftragssystemen oder Heissapplikationssystemen appliziert werden.

Beim Kontinue-Verfahren beträgt der Flottenauftrag zweckmässig 30-400 Gew.-%, vorzugsweise 75-250 Gew.-%. Zur Fixierung der applizierten Farbstoffe und der erfindungsgemässen Verbindung wird das Fasermaterial einer Hitzebehandlung unterworfen. Der Fixierprozess kann auch nach der Kaltverweilmethode erfolgen.

40 Die Hitzebehandlung erfolgt vorzugsweise durch ein Dämpfverfahren unter Behandlung in einem Dämpfer mit gegebenenfalls überhitztem Dampf bei einer Temperatur von 98 bis 105°C während z.B. 1 bis 7, vorzugsweise 1 bis 5 Minuten. Die Fixierung der Farbstoffe und der Verbindung der Formel (1) gemäss dem Kaltverweilverfahren kann durch Lagerung der imprägnierten und vorzugsweise aufgerollten Ware bei Raumtemperatur (15 bis 30°C), z.B. während 3 bis 24 Stunden erfolgen, wobei die Kaltverweilezeit bekanntlich von der Art des applizierten Farbstoffes abhängig ist.

45 Nach Beendigung des Färbevorganges bzw. der Fixierung werden die hergestellten Färbungen auf übliche Weise gespült und getrocknet.

Die Färbung erfolgt in üblicher Weise, z.B. mit Metallkomplex-, Anthrachinon- oder Azofarbstoffen und 50 Mischungen dieser Farbstoffe. Als Metallkomplexfarbstoffe werden die bekannten Typen, insbesondere die 1:2-Chrom- oder 1:2-Kobaltkomplexe von Mono- oder Disazo- oder Azomethinfarbstoffen eingesetzt, die in der Literatur in grosser Zahl beschrieben sind. Neben diesen kommen natürlich auch Farbstoffe aus anderen Farbstoffklassen in Frage, wie z.B. Dispersions- oder auch Reaktivfarbstoffe.

Die folgenden Herstellungsvorschriften der neuen Verbindungen und Anwendungsbeispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung. Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozent Gewichtsprozente. Die Prozentangaben betreffend die Zusätze der einzelnen Färbe- bzw. Behandlungsbäder beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf das Fasermaterial.

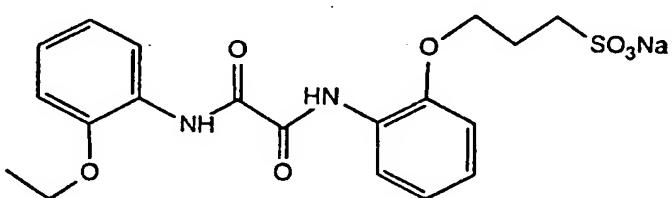
Beispiel 1: In einer Suspension aus 4,9 g (14,3 mol) 2-Ethoxy-2'-hydroxy-oxalsäure-bis-anilid-Natriumsalz hergestellt durch Kristallisation von 2-Ethoxy-2'-hydroxy-bis-anilid in Natronlauge) und 200 ml Aceton

wird eine Lösung aus 1,75 g (14,3 mmol) 1,3-Propansulton und 50 ml Aceton gegeben. Nach einer Stunde Erwärmen unter Rückfluss und Abkühlen wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Man erhält 5,45 g der Verbindung der Formel

5

10

(101)



15

welche aus Ethanol/Wasser (8:2) zu einer farblosen Substanz umkristallisiert wird.
Ausbeute 86%; F_p 236-238 °C.

20

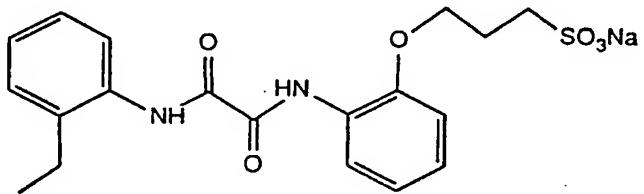
Elementaranalyse für $C_{19}H_{21}N_2O_7SNa \cdot 0,25 H_2O$:				
Gefunden:	50,91% C;	4,83% H;	6,30% N;	7,08% S
Berechnet:	50,87% C;	4,75% H;	6,24% N;	7,14% S

25

Beispiel 2: Entsprechend Beispiel 1 werden 4,4 g (14,3 mmol) 2-Ethyl-2'-hydroxy-oxalsäure-bis-anilid-Natriumsalz mit 1,93 g (15,8 mmol) 1,3-Propansulton umgesetzt. Es werden nach Umkristallisieren aus 45%igem Ethanol 2,72 g der farblosen Verbindung der Formel

30

(102)



35

40

erhalten.
Ausbeute 44%; F_p 210-212 °C

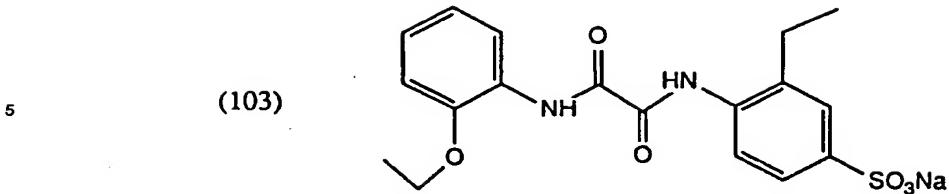
45

Elementaranalyse für $C_{19}H_{21}N_2O_6SNa \cdot 0,25 H_2O$:				
Gefunden:	52,78% C;	4,98% H;	6,58% N;	7,12% S
Berechnet:	52,71% C;	5,00% H;	6,47% N;	7,40% S

50

Beispiel 3: Zu einer Schmelze aus 9,48 g (40 mmol) 2-Ethoxy-oxalsäureanilidmonoethylester und 5,44 g Imidazol werden bei 100 °C 8,02 g (38 mmol) 2-Ethylsulfanilsäure-Natriumsalz zugegeben. Es wird $\frac{1}{2}$ Stunde auf 110 °C, anschliessend 2 Stunden auf 130 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmasse in 200 ml Wasser eingetragen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit 50 ml Eiswasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 6,95 g der Verbindung der Formel

55



10 Ausbeute 44%; $F_p > 300^\circ C$

Elementaranalyse für $C_{18}H_{19}N_2O_6SNa \cdot 0,25 H_2O$:				
Gefunden:	51,6% C; 51,60% C;	4,7% H; 4,69% H;	6,8% N; 6,68% N;	7,5% S 7,65% S
Berechnet:				

20 Beispiele 4 bis 29:

Herstellung der Verbindungen (104) bis (107), (110) bis (114), (117) bis (121) und (123) bis (129)

Analog zu Beispiel 2 werden zu einer Schmelze aus 40 mmol substituiertem Oxalsäureanilidmonoalkylester und 80 bis 200 mmol Imidazol bei $100^\circ C$ 38 mmol gegebenenfalls substituierter Sulfanil- bzw. Metanilsäure zugegeben. Es wird $\frac{1}{2}$ Stunde auf $110^\circ C$, anschliessend 1 bis 3 Stunden auf $130^\circ C$ erhitzt. Die Vollständigkeit des Umsatzes wird mittels Dünnschichtchromatographie überprüft. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmasse in ca. 200 ml Wasser eingetragen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Im Falle der Verbindungen (104) und (105) wird anstelle des Wassers Aceton, im Falle der Verbindungen (106), (107) und (114) Ethanol zur Aufarbeitung verwendet. Die Ausbeuten sind Tabelle I zu entnehmen.

Herstellung der Verbindung (116):

Zu einer Lösung aus 4,51 g (14,25 mmol) 2,5-Dimethoxy-4'-hydroxy-oxalsäure-bis-anilid und 100 ml Dimethylformamid werden 4,2 g (21,4 mmol) 30%ige methanolische Lösung von Natriummethylat sowie 4,42 g (21,4 mmol) 3-chlor-2-hydroxypropansulfonsäure-Natriumsalz gegeben. Nach 15-stündigem Rühren bei $150^\circ C$ wird der entstandene Niederschlag ($NaCl$) abfiltriert und das Filtrat bei $75^\circ C/0,13$ Pa eingedampft. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen. Nach Zugabe Dimethylformamid/Ethanol umkristallisiert wird. Es werden 3,8 g eines weißen Pulvers erhalten.

Herstellung der Verbindung (109)

Die Verbindungen werden analog Verbindung (116) durch Umsetzung von 2-Ethoxy-2'-hydroxy-oxalsäure-bis-anilid hergestellt.

Herstellung der Verbindungen (108), (115) und (122)

Die Verbindungen werden analog Beispiel 1 hergestellt.

50 Herstellung der Ausgangsverbindung für die Verbindungen (115) und (116): 2,5-Dimethoxy-4'-hydroxy-oxalsäure-bisanilid

55 5,07 g (20 mmol) 2,5-Dimethoxy-oxalsäureanilid-monomethylester und 2g (18 mmol) 4-Aminophenol werden in Gegenwart katalytischer Mengen Bortrifluorid unter leichtem Vakuum auf $150^\circ C$ erwärmt und entstehender Alkohol abdestilliert. Nach 5,5 Stunden wird abgekühlt und die Reaktionsmasse mit 40 ml Ethanol versetzt. Durch Kristallisation bei $-5^\circ C$ werden 3,4 g Rohprodukt erhalten, welches durch Waschen mit heißem Trichlorethylen gereinigt wird.

Fp. 204-205 $^\circ C$

EP 0 507 732 B1

5

Elementaranalyse für C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₅ :			
Gefunden:	60,58% C;	5,19% H;	8,88% N;
Berechnet:	60,75% C;	5,1% H;	8,86% N;

Gefunden:	60,58% C;	5,19% H;	8,88% N;
Berechnet:	60,75% C;	5,1% H;	8,86% N;

Herstellung der Ausgangsverbindung für die Verbindung (122): 2-Methoxy-5-methyl-4'-hydroxy-oxalsäure-bisanilid

10 8,3 g (41,5 mmol) 4-Hydroxy-oxalsäureanilid-monoethylester und 6,85 g (50 mmol) 2-Methoxy-5-methylanilin werden unter leichtem Vakuum auf 130°C erwärmt und entstehender Alkohol abdestilliert. Nach 7 Stunden wird abgekühlt und die Reaktionsmasse mit 100 ml Aceton verrührt. Unlösliches Nebenprodukt wird abfiltriert und das Filtrat in 130 ml Wasser gegeben, wobei das Produkt ausfällt.

15 Ausbeute 6,27 g
Fp. 189-190°C

20

Elementaranalyse für C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄ :			
Gefunden:	64,0% C;	5,4% H;	9,4% N;
Berechnet:	63,99% C;	5,3% H;	9,32% N;

Gefunden:	64,0% C;	5,4% H;	9,4% N;
Berechnet:	63,99% C;	5,3% H;	9,32% N;

25

30

35

40

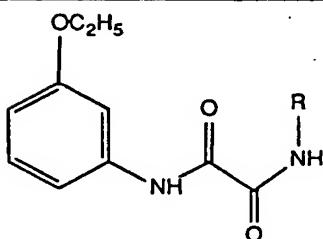
45

50

55

Tabelle I:

5



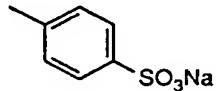
10

15

Verbindung Nr.	R	Ausbeute [%]	Elementaranalyse
-------------------	---	-----------------	------------------

20

(104)



53

 $C_{16}H_{15}N_2O_6SNa$

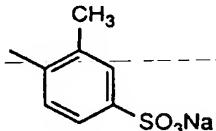
25

gef.: 49,68% C; 4,11% H; 7,28% N; 7,84% S

ber.: 49,74% C; 3,91% H; 7,25% N; 8,3% S

30

(105)



62

 $C_{17}H_{17}N_2O_6SNa$

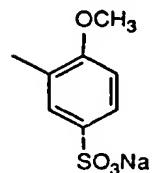
35

gef.: 50,99% C; 4,14% H; 7,16% N; 7,90% S

ber.: 51,00% C; 4,28% H; 7,00% N; 8,01% S

40

(106)



81

 $C_{17}H_{17}N_2O_7SNa$

45

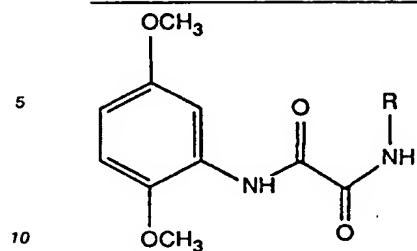
gef.: 47,72% C; 4,32% H; 6,69% N; 7,40% S

ber.: 47,66% C; 4,31% H; 6,54% N; 7,48% S

50

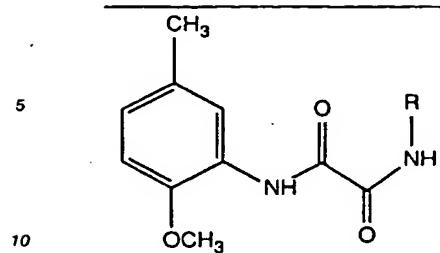
55

	Verbindung Nr.	R	Ausbeute [%]	Elementaranalyse
5				
10	(107)		71	$C_{18}H_{19}N_2O_7SNa \cdot \frac{1}{2}H_2O$ gef.: 49,39% C; 4,52% H; 6,77% N; 7,35% S ber.: 49,70% C; 4,51% H; 6,44% N; 7,37% S
15				
20	(108)		93	$C_{19}H_{21}N_2O_7SNa$ gef.: 51,01% C; 4,82% H; 6,35% N; 7,09% S ber.: 51,35% C; 4,76% H; 6,30% N; 7,21% S
25				
30	(109)		37	$C_{19}H_{21}N_2O_8SNa \cdot H_2O$ gef.: 47,70% C; 4,70% H; 6,00% N; 7,20% S ber.: 47,69% C; 4,84% H; 5,89% N; 6,70% S
35				
40				
45				
50				
55				



Nr.	Verbindung	R	Ausbeute [%]	Elementaranalyse
15	(110)		44	$C_{16}H_{15}N_2O_7SNa$ gef.: 47,48% C; 3,82% H; 6,95% N; 7,86% S ber.: 47,76% C; 3,76% H; 6,96% N; 7,97% S
20	(111)		52	$C_{17}H_{17}N_2O_7SNa \cdot \frac{1}{4}H_2O$ gef.: 48,40% C; 4,10% H; 6,80% N; 7,40% S ber.: 48,51% C; 4,19% H; 6,65% N; 7,61% S
25	(112)		35	$C_{18}H_{19}N_2O_6SNa \cdot \frac{1}{4}H_2O$ gef.: 51,60% C; 4,70% H; 6,80% N; 7,50% S ber.: 51,60% C; 4,69% H; 6,68% N; 7,65% S
30				
35				
40				
45				
50				
55				

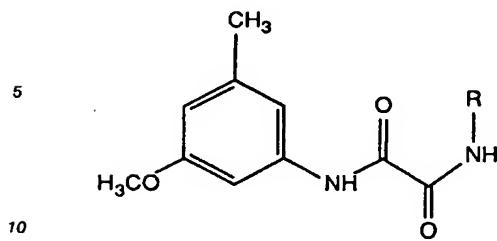
	Verbindung Nr.	R	Ausbeute [%]	Elementaranalyse
5	(113)		69	$C_{17}H_{17}N_2O_8SNa$ gef.: 47,02% C; 4,06% H; 6,86% N; 7,05% S ber.: 47,22% C; 3,96% H; 6,47% N; 7,41% S
10	(114)		87	$C_{18}H_{19}N_2O_8SNa$ gef.: 48,00% C; 4,30% H; 6,60% N; 6,80% S ber.: 48,43% C; 4,29% H; 6,28% N; 7,18% S
15	(115)		98	$C_{19}H_{21}N_2O_8SNa \cdot \frac{1}{2}H_2O$ gef.: 48,53% C; 4,50% H; 5,98% N; 6,79% S ber.: 48,61% C; 4,72% H; 5,96% N; 6,82% S
20	(116)		56	$C_{19}H_{21}N_2O_9SNa$ gef.: 47,87% C; 4,64% H; 6,02% N; 6,64% S ber.: 47,90% C; 4,44% H; 5,88% N; 6,73% S
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				



15	Verbindung Nr.	R	Ausbeute [%]	Elemamtaranalyse	
20	(117)		40	$C_{16}H_{15}N_2O_6SNa$	gef.: 49,40% C; 4,00% H; 7,30% N; 8,30% S ber.: 49,74% C; 3,91% H; 7,25% N; 8,29% S
25	(118)		62	$C_{17}H_{17}N_2O_6SNa \cdot \frac{1}{2}H_2O$	gef.: 50,20% C; 4,40% H; 7,10% N; 8,00% S ber.: 50,20% C; 4,38% H; 6,89% N; 7,89% S
30	(119)		35	$C_{18}H_{19}N_2O_6SNa \cdot \frac{1}{4}H_2O$	gef.: 51,76% C; 4,72% H; 6,82% N; 7,65% S ber.: 51,60% C; 4,69% H; 6,68% N; 7,65% S
35	(120)		38	$C_{17}H_{17}N_2O_7SNa \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$	gef.: 46,57% C; 4,59% H; 6,59% N; 7,30% S ber.: 46,52% C; 4,48% H; 6,38% N; 7,30% S

Verbindung Nr.	R	Ausbeute [%]	Elementaranalyse	
5				
10	(121)	68	$C_{18}H_{19}N_2O_7SNa \cdot \frac{1}{2} H_2O$ gef.: 49,27% C; 4,60% H; 6,49% N; 7,34% S ber.: 49,20% C; 4,59% H; 6,37% N; 7,29% S	
15				
20	(122)	69	$C_{19}H_{21}N_2O_7SNa \cdot \frac{1}{2} H_2O$ gef.: 51,00% C; 4,80% H; 6,30% N; 7,20% S ber.: 51,35% C; 4,76% H; 6,30% N; 7,21% S	
25				
30				
35	Verbindung Nr.	R	Ausbeute [%]	Elementaranalyse
40	(123)	58	$C_{17}H_{17}N_2O_7SNa$ gef.: 48,70% C; 4,10% H; 6,80% N; 7,60% S ber.: 49,00% C; 4,12% H; 6,73% N; 7,70% S	
45				
50				

Verbindung Nr.	R	Ausbeute [%]	Elementaranalyse	
5				
(124)		46	$C_{18}H_{19}N_2O_7SNa$	
10			gef.: 50,20% C; 4,40% H; 6,60% N; 7,50% S ber.: 50,23% C; 4,45% H; 6,51% N; 7,45% S	
15				
(125)		75	$C_{17}H_{17}N_2O_8SNa \cdot \frac{1}{2} H_2O$	
20			gef.: 46,63% C; 4,06% H; 6,55% N; 7,14% S ber.: 46,73% C; 4,03% H; 6,41% N; 7,33% S	
25				
30	(126)		40	$C_{18}H_{19}N_2O_8SNa$
35			gef.: 48,29% C; 4,42% H; 6,41% N; 7,06% S ber.: 48,43% C; 4,29% H; 6,28% N; 7,18% S	
40				
45				
50				
55				

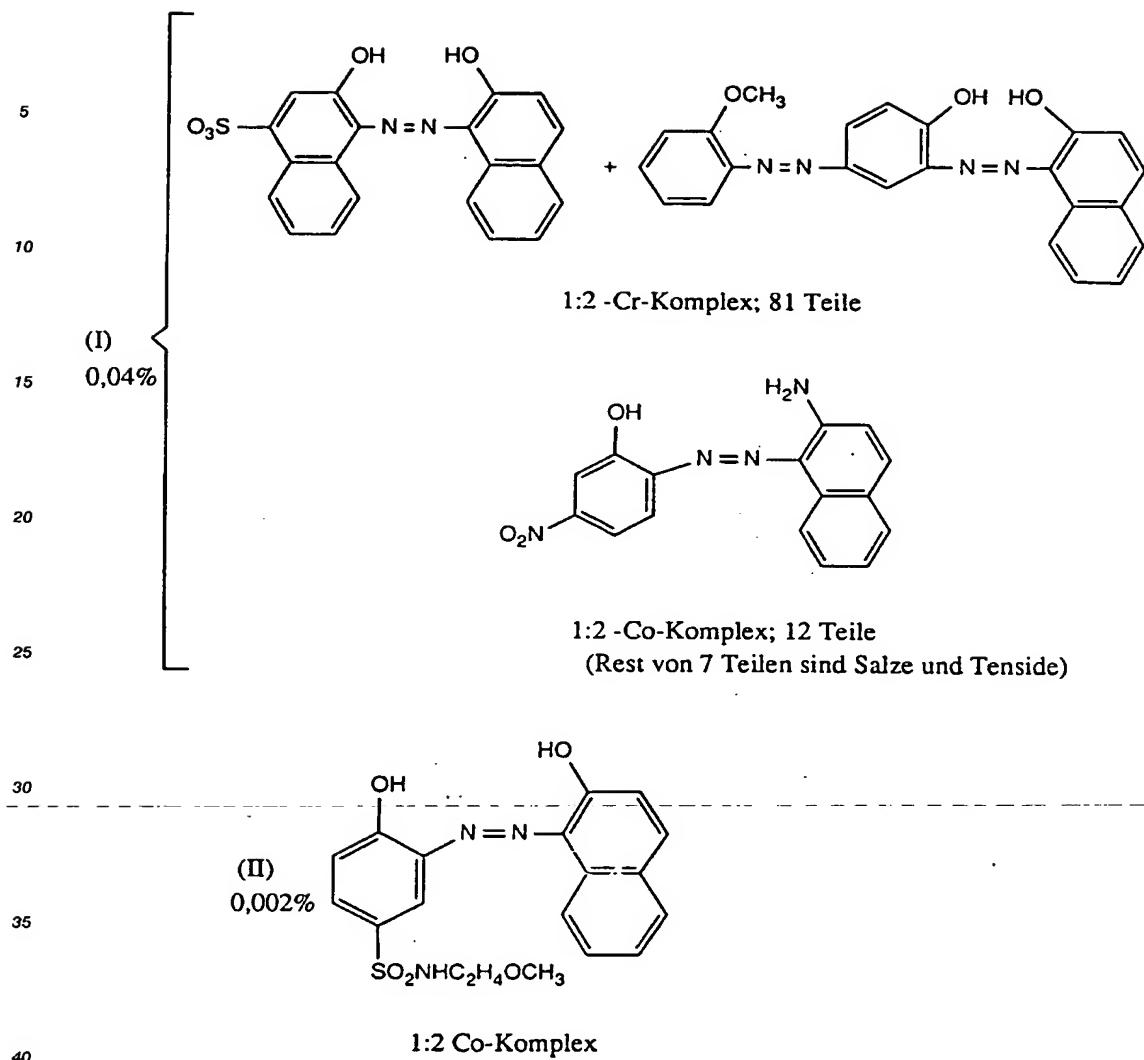


15	Verbindung Nr.	R	Ausbeute [%]	Elementaranalyse
20	(127)		43	$C_{17}H_{17}N_2O_6SNa$ gef.: 50,80% C; 4,4% H; 7,2% N; 8,20% S ber.: 51,00% C; 4,28% H; 7,00% N; 8,01% S
25	(128)		55	$C_{17}H_{17}N_2O_7SNa$ gef.: 49,10% C; 4,20% H; 7,00% N; 7,70% S ber.: 49,04% C; 4,12% H; 6,73% N; 7,70% S
30	(129)		73	$C_{18}H_{19}N_2O_7SNa \cdot \frac{1}{2} H_2O$ gef.: 49,60% C; 4,52% H; 6,54% N; 7,32% S ber.: 49,71% C; 4,40% H; 6,44% N; 7,37% S
35				
40				
45				

50

Anwendungsbeispiele:

Beispiel 30: In einem ®AHIBA-Färbeapparat werden bei einem Flottenverhältnis von 1:25 2 Muster von je 10 g einer PA 6-Maschenware gefärbt. Beide Färbebäder enthalten jeweils folgende Zusätze: 0,5g/l 55 Mono-Na-phosphat, 1,5 g/l Di-Na-phosphat sowie die Farbstoffe der Formeln (I) und (II). Alle Zusätze werden vor Zugabe gelöst.



Während die Flotte 1 keine weiteren Zusätze enthält, wird der Flotte 2 noch 1% der Verbindung der Formel (101), in Wasser gelöst, zugesetzt.

Die so vorbereiteten Flotten erwärmt man auf 40 °C, geht mit dem Textilmaterial ein, behandelt bei 45 dieser Temperatur 10 Minuten und erwärmt mit 2 °C/Minute auf 95 °C. Nach einer Färbezeit von 20 Minuten bei 95 °C werden 2% Essigsäure (80%ig) zugesetzt und 25 Minuten weitergefärbt. Danach kühlte man auf 60 °C ab, spült mit kaltem Wasser, zentrifugiert und trocknet bei 120 °C während 2 Minuten.

Die Färbungen werden auf ihre Heisslichtechtheiten nach DIN 75.202 (FAKRA) geprüft. Zur Ermittlung der photochemischen Stabilität werden die gefärbten Muster von 12x4,5 cm auf Karton aufgezogen und 50 während 216 Stunden (= 3 FAKRA-Cyclen) belichtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2:

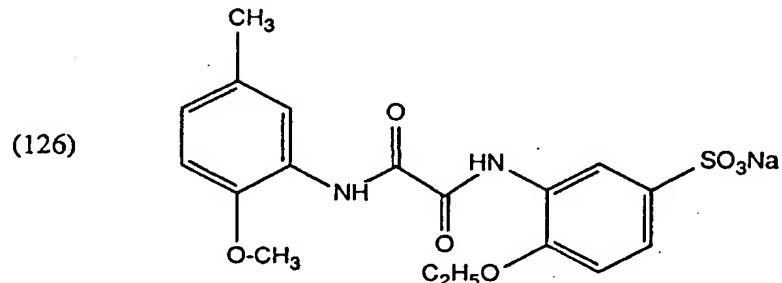
Zusatz zum Färbebad	Lichtechtheit 144 h FAKRA	Reissfestigkeit/Dehnung [%] nach Belichtung 216 h FAKRA	
Kein Zusatz	1H*	12,3	33,3
+ 1% der Verbindung der Formel (101)	2	42,8	53,7

* Muster hat nur noch geringe Reissfestigkeit

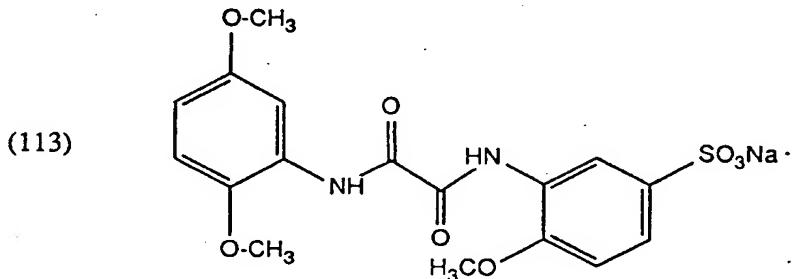
Es ist ersichtlich, dass durch den UV-Absorber Färbungen mit deutlich verbesserten Eigenschaften erzielt werden.

Beispiel 31: Man stellt, wie in Beispiel 30 beschrieben, je 3 Flotten ohne Farbstoff (= Blindfärbungen her).

Flotte 1 enthält keine weiteren Zusätze,
Flotte 2 1% der Verbindung der Formel



Flotte 3 und
1% der Verbindung der Formel



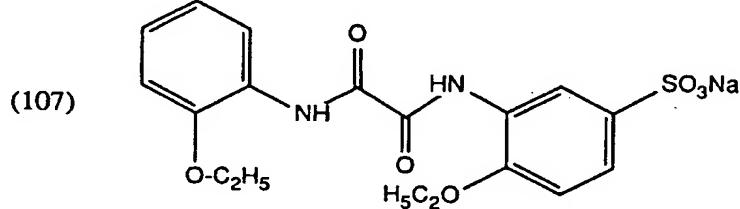
Das vorbereitete Trikotmaterial wird, wie in Beispiel 30 angegeben, behandelt, sodann nach FAKRA 216 h belichtet und schliesslich auf seine Stabilität nach SN 198.461 geprüft. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 3 zu entnehmen:

Tabelle 3:

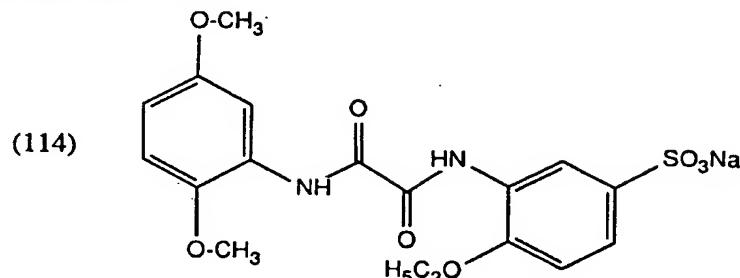
Zusatz zum Färbebad	Reissfestigkeit/Dehnung [%] nach Belichtung 216 h FAKRA	
Flotte 1: Kein Zusatz	4,3	17,1
Flotte 2: + 1% der Verbindung der Formel (126)	24,1	39,6
Flotte 3: + 1% der Verbindung der Formel (113)	27,7	40,7

Beispiel 32: Man bereitet 4 Muster eines PA 66-Trikots vor und setzt eine Färbeflotte wie in Beispiel 30 beschrieben an, mit dem Unterschied, dass

Flotte 1 keinen weiteren Zusatz enthält (= Blindfärbung),
Flotte 2 1% der Verbindung der Formel



Flotte 3 1% der Verbindung der Formel



und
Flotte 4 1% der Verbindung der Formel

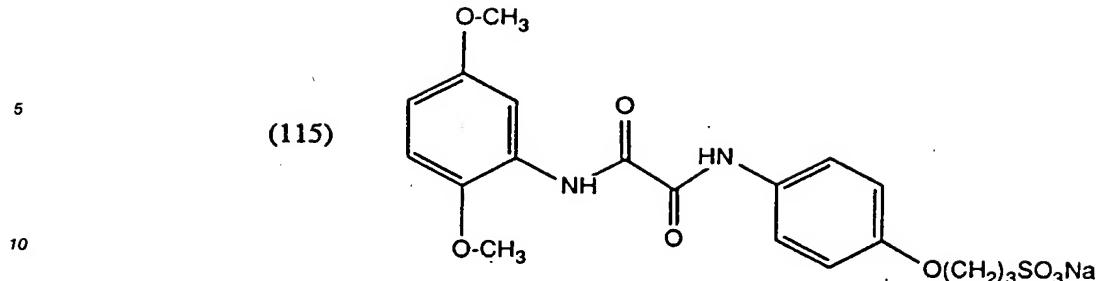


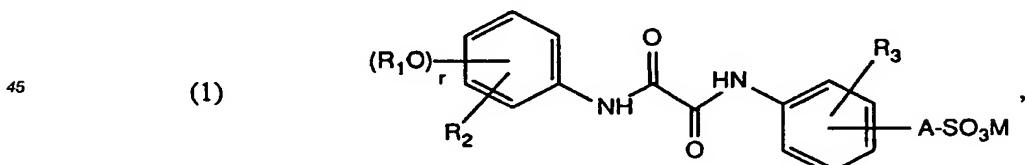
Tabelle 4:

Zusatz zum Färbebad	Lichtechtheit 144 h FAKRA	Reissfestigkeit/Dehnung [%] nach Belichtung 216 h FAKRA	
<u>Flotte 1:</u> Kein Zusatz *	<< 1H	4,3	16,8
<u>Flotte 2:</u> + 1% der Verbindung der Formel (107)	1-2 H	16,9	30,6
<u>Flotte 3:</u> + 1% der Verbindung der Formel (114)	1-2 H	35,4	40,9
<u>Flotte 4:</u> + 1% der Verbindung der Formel (115)	1-2 H	31,5	39,5

35 * Material zerfällt

40 Patentansprüche

1. Wasserlösliches, asymmetrisches Oxalsäurediarylamid der allgemeinen Formel



50

worin

R₁ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch Hydroxy oder Alkoxy substituiertes C₁-C₅Alkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₅Alkyl substituiertes Benzyl

R₂ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂Alkyl oder PhenylC₁-C₅Alkyl

R₃ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, PhenylC₁-C₅Alkyl oder C₁-C₅Alkoxy

A die direkte Bindung oder einen zweiwertigen Rest der Formel -O-Q-, worin

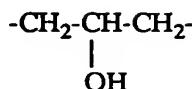
Q unsubstituiertes oder mit Hydroxy substituiertes C₁-C₆Alkylen,

M Wasserstoff oder Alkalimetall und

r 2,1 oder 0 bedeuten.

2. Oxalsäurediarylamid gemäss Anspruch 1, worin
Q Trimethylen oder

5

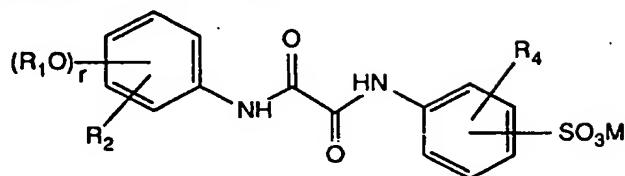


10 bedeutet.

3. Oxalsäurediarylamid gemäss Anspruch 1, das der Formel

15

(2)



20

entspricht, worin

R4 C1-C12Alkyl oder C1-C5alkoxy bedeutet und

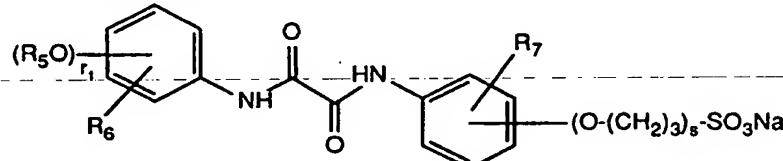
25

R1, R2, M und r die in Formel 1 angegebene Bedeutung haben.

4. Oxalsäurediarylamid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, das der Formel

30

(3)



35

entspricht, worin

R5 C1-C3Alkyl,

R6 Wasserstoff, C1-C3Alkyl oder C1-C3Alkoxy,

40

R7 Wasserstoff oder C1-C3Alkoxy

r1 0 oder 1, und

s 0 oder 1 bedeuten.

5. Oxalsäurediarylamid gemäss Anspruch 4, worin

45

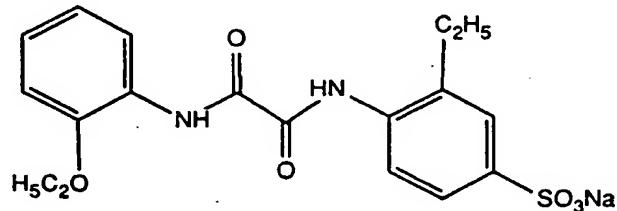
R5 Ethyl und

R6 Wasserstoff oder Ethyl bedeuten.

6. Oxalsäurediarylamid gemäss Anspruch 5, das der Formel

50

(4)



55

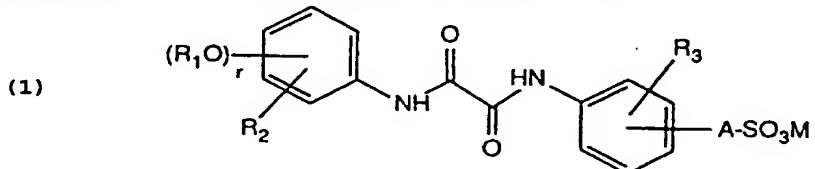
entspricht.

7. Verwendung eines Oxalsäurediarylamids gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6 zur photochemischen und thermischen Stabilisierung von Polyamidfasermaterialien und deren Färbungen.

5 8. Das mit einem Oxalsäurediarylamid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 behandelte Fasermaterial.

Claims

10 1. A water-soluble, asymmetrical oxalic acid diaryl amide of general formula



20 wherein the substituents

R₁ are each independently of the other unsubstituted or hydroxy or alkoxy-substituted C₁-C₅ alkyl or unsubstituted or C₁-C₅ alkyl-substituted benzyl,

R₂ is hydrogen, halogen, C₁-C₁₂ alkyl or phenyl-C₁-C₅ alkyl,

R₃ is hydrogen, halogen, C₁-C₁₂ alkyl, phenyl-C₁-C₅ alkyl or C₁-C₅ alkoxy,

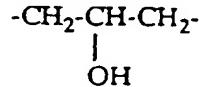
25 A is a direct bond or a divalent radical of formula -O-Q-, wherein

Q is unsubstituted or hydroxy-substituted C₁-C₆ alkylene,

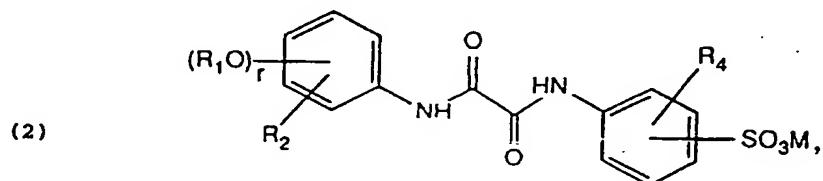
M is hydrogen or alkali metal, and

r is 2, 1 or 0.

30 2. An oxalic acid diaryl amide according to claim 1, wherein Q is trimethylene or



3. An oxalic acid diaryl amide according to claim 1 of formula

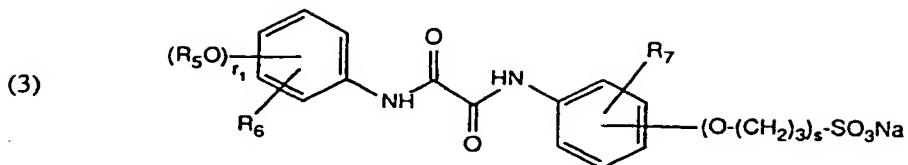


45 wherein

R₄ is C₁-C₁₂ alkyl or C₁-C₅ alkoxy, and

R₁, R₂, M and r are as defined for formula 1.

50 4. An oxalic acid diaryl amide according to any one of claims 1 to 3 of formula



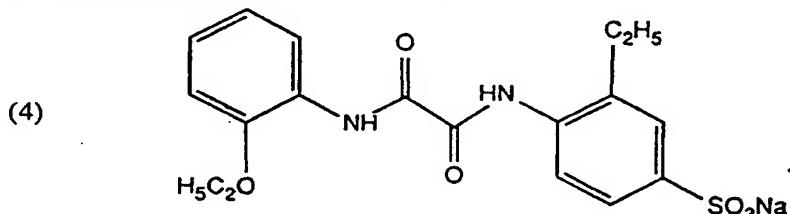
10 wherein

R5 is C1-C3alkyl,
 R6 is hydrogen, C1-C3alkyl or C1-C3alkoxy,
 R7 is hydrogen or C1-C3alkoxy,
 r1 is 0 or 1, and
 15 s is 0 or 1.

5. An oxalic acid diarylamide according to claim 4, wherein

R5 is ethyl and
 R6 is hydrogen or ethyl.

20 6. An oxalic acid diarylamide according to claim 5 of formula



30

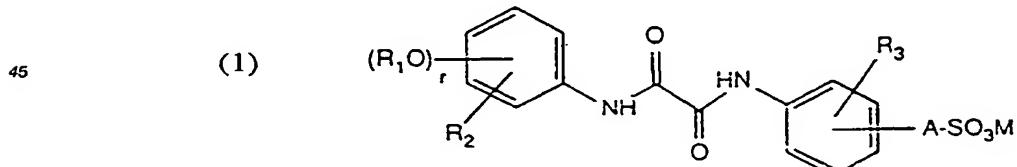
7. Use of an oxalic acid diarylamide according to any one of claims 1 to 6 for the photochemical and
 35 thermal stabilization of polyamide fibre materials and the dyeings produced thereon.

8. The fibre material treated with an oxalic acid diarylamide according to any one of claims 1 to 7.

Revendications

40

1. Diaryloxalamide asymétrique hydrosoluble de formule générale :



50

dans laquelle
 chaque

R1 représente indépendamment un résidu alkyle en C1-5 non substitué ou substitué par un groupe hydroxy ou alcoxy, un résidu benzyle non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C1-5,
 55 R2 représente un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupe alkyle en C1-12 ou phényle-(alkyle en C1-5),

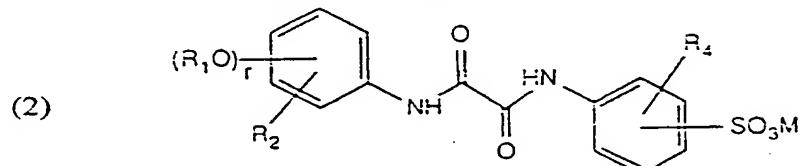
R_3 représente un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupe alkyle en C_{1-12} ou phényle-alkyle en C_{1-5} ou alcoxy en C_{1-5} ,

A représente une liaison directe ou un résidu divalent de formule $-O-Q-$, dans laquelle Q est un groupe alkylène en C_{1-6} non substitué ou hydroxylé,

5 M représente un atome d'hydrogène ou un métal alcalin et
 r est égal à 2, 1 ou 0.

2. Diaryloxalamide conforme à la revendication 1, dans lequel Q représente un résidu triméthylène ou $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$.

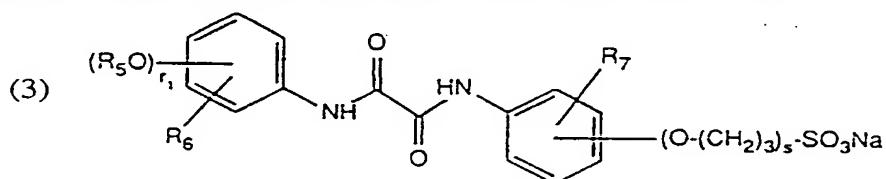
10 3. Diaryloxalamide conforme à la revendication 1, qui correspond à la formule



20 dans laquelle

R_4 est un groupe alkyle en C_{1-12} ou alcoxy en C_{1-5} et
R₁, R₂, M et r ont la signification indiquée pour la formule (1).

25 4. Diaryloxalamide conforme à une des revendications 1 à 3 correspondant à la formule



35 dans laquelle

R_5 est un groupe alkyle en C_{1-3} ,

R_6 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_{1-3} ,

R_7 est un atome d'hydrogène ou un groupe alcoxy en C_{1-3} ,

r_1 est égal à 0, 1 ou 2 et

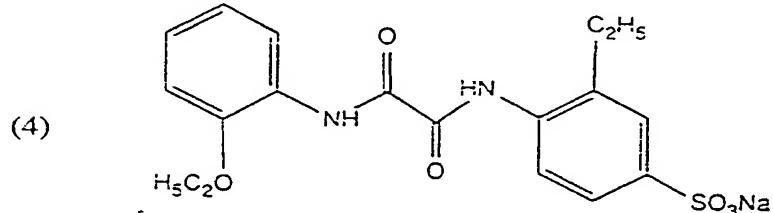
40 s est égal à 0 ou 1.

5. Diaryloxalamide conforme à la revendication 4, dans lequel

R_5 est un résidu éthyle et

R_6 un atome d'hydrogène ou un groupe éthyle.

45 6. Diaryloxalamide conforme à la revendication 5 correspondant à la formule



55

EP 0 507 732 B1

7. Utilisation d'un diaryloxalamide conforme à une des revendications 1 à 6 pour la stabilisation photochimique et thermique de fibres en polyamide et de leur teintures.
8. Matériau fibreux traité avec un diaryloxalamide conforme à une des revendications 1 à 7.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55